

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-129023

(43)Date of publication of application : 22.05.1989

(51)Int.Cl.

C08G 65/48

(21)Application number : 62-285404

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 13.11.1987

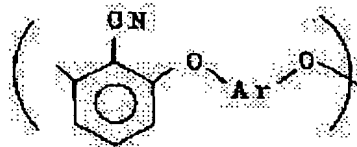
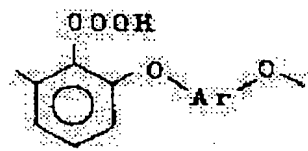
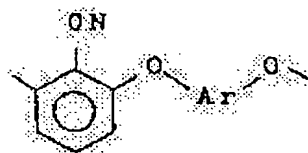
(72)Inventor : ASAHI TETSUYA
TAMAI TOMOJI
KONDO YOZO

(54) POLYCYANOCARBOXYLARYL ETHER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polycyanocarboxylaryl ether useful as a reactive polymer of excellent heat resistance, having a polyaryl ether as a main skeleton.

CONSTITUTION: This polycyanocarboxylaryl ether has k repeating units of formula I (wherein Ar is an aromatic ring) and l repeating units of formula II (wherein Ar is an aromatic ring), has a $k/(k+l)$ value of 0.20W0.80 and a reduced viscosity $[\eta_{SP}/C] \geq 0.3 \text{ dl/g}$ as determined in a 0.5g/dl concentration solution in a p-chlorophenol solvent at 60° C. Said ether can be obtained by, for example, the following process. Namely, an aqueous solution of an alkali metal salt is added to a solution of polycyanoaryl ether of a reduced viscosity $[\eta_{SP}/C] \geq 0.3 \text{ dl/g}$ as determined in a 0.5g/dl concentration solution in a p-chlorophenol solvent of formula III (wherein Ar is an aromatic ring) in an organic solvent and reacted for about several tens of min to several hr at 0W200° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫-公開特許公報(A) 平1-129023

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 G 65/48

識別記号

NQU

庁内整理番号

6944-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)5月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリシアノカルボキシルアリアルエーテル

⑯ 特 願 昭62-285404

⑰ 出 願 昭62(1987)11月13日

⑱ 発 明 者 旭 哲 也 三重県四日市市別名3丁目10番3号
 ⑱ 発 明 者 玉 井 知 二 三重県四日市市別名3丁目4番1号
 ⑱ 発 明 者 近 藤 陽 三 三重県四日市市みゆきヶ丘2丁目1473番地の210
 ⑲ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

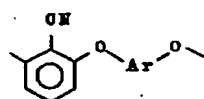
明 細 書

1 発明の名称

ポリシアノカルボキシルアリアルエーテル

2 特許請求の範囲

1) 式(I)

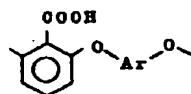


... (I)

(Arは、芳香族環を表わす)

で示される繰り返し単位をk個

式(II)



... (II)

(Arは、芳香族環を表わす)

で示される繰り返し単位l個を有しk/(k

+l)の値が0.20~0.80であり、かつp-クロロフェノールを溶媒とする濃度0.5g/dl溶液の60℃における還元粘度 $[\eta]_{sp}/C$ が0.3dl/g以上であるポリシアノカルボキシルアリアルエーテル。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高分子改質剤、イオン交換樹脂、反応性高分子等の分野に応用可能な優れた耐熱性を有する新規ポリシアノカルボキシルアリアルエーテルに関する。

[従来の技術]

カルボキシル基は反応性の高い基で多様な反応が知られているが、高分子についたカルボキシル基も高い反応性を示すため、高分子カルボン酸は、反応性高分子として重要な分野をなしている。

このような高分子カルボン酸としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸などが広く用いられ、それらの単独重合体のほかに、多くの共重合体が

知られている。(たとえば、岩倉義男、栗田恵輔著、反応性高分子、170ページ、講談社、1977年)

一方、ポリシアノアリアルエーテルは優れた耐熱性を有するポリマーであり、種々の構造のものが既に報告されている(たとえば、特開昭47-14270号公報、特開昭59-206433号公報など)。

しかしながら高耐熱性のポリカルボン酸はこれまでほとんど例がなく、またシアノ基とカルボキシル基の両方を有するポリシアノカルボキシルエーテルは現在まで報告されていない。

[発明が解決しようとする問題点]

高分子カルボン酸は、カルボキシル基の反応性のため反応性高分子として種々の用途があるが、従来の高分子カルボン酸は、耐熱性が低く高分子改質剤をはじめ耐熱性が要求される分野ではその使用が限定されていた。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは、上記問題点を解決するために、

ン酸であることを見だし本発明を完成するに至った。

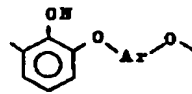
本発明のポリシアノカルボキシルアリアルエーテルにあっては、式(I)の繰り返し単位を1個またはこの単位が複数個適宜に直鎖状に連結してなる連結体と、式(II)の繰り返し単位1個又はこの単位が複数個適宜に直鎖上に連結して成る連結体とが、互いに無秩序に又は秩序立って直鎖状に連結して構成されている。

このポリシアノカルボキシルアリアルエーテルにおいて、各繰り返し単位の総数 k 、 l は、 $0.20 \leq k / (k + l) \leq 0.80$ の関係を満足することが必要である。 0.20 未満の場合には機械的性質および耐熱性が悪くなる。 0.80 を超える場合にはポリカルボン酸の特徴が十分に発揮されない。

本発明のポリシアノカルボキシルアリアルエーテルは、このポリマーをP-クロロフェノールに溶解して、その濃度を $0.5g/dl$ にしたとき、

鋭意努力し、

式(I)

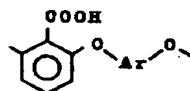


... (I)

(Arは、芳香族環を表わす)

で示される繰り返し単位を k 個

式(II)



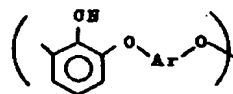
... (II)

(Arは、芳香族環を表わす)

で示される繰り返し単位 l 個を有し $k / (k + l)$ の値が $0.20 \sim 0.80$ であり、かつP-クロロフェノールを溶媒とする濃度 $0.5g/dl$ 溶液の $60^\circ C$ における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ が $0.3dl/g$ 以上であるポリシアノカルボキシルアリアルエーテルが耐熱性の優れたポリカルボ

この溶液の $60^\circ C$ における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ が $0.3dl/g$ 以上であるような分子量を有するポリマーである。還元粘度が $0.3dl/g$ 未満であるような重合度の場合にはポリマーの機械的強度が劣り、実用性に乏しくなる。

本発明のポリシアノカルボキシルアリアルエーテルの製造方法としては、一般式(III)



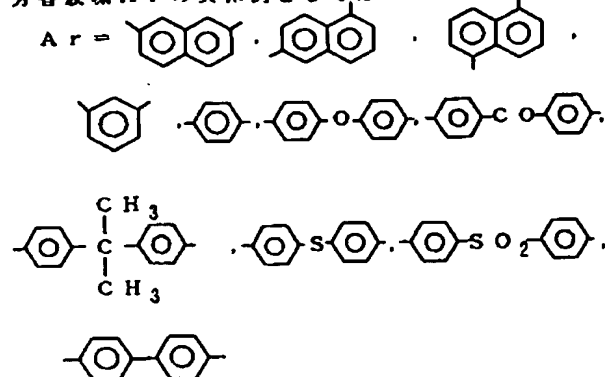
... (III)

(Arは、芳香族環を表わす)

で示されるP-クロロフェノールを溶媒とする濃度 $0.5g/dl$ 溶液の $60^\circ C$ における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ が $0.3dl/g$ 以上であるポリシアノアリアルエーテルを有機溶媒に溶解した液にアルカリ金属塩の水溶液を加え、 $0 \sim 200^\circ C$ で数十分から数時間反応させることにより、製造する方法、あるいはアルカリ金属塩のかわりに無機酸を使用する方法を例示することができる。

特開平1-129023 (3)

芳香族環 Ar の具体例としては



などが挙げられる。

この方法に使用されるポリシアノアリアルエーテルは、たとえば 2, 6-ジハロゲン化ベンゾニトリルと各種の芳香族ビスフェノールのアルカリ金属塩とを有機溶媒中で反応させて製造する方法を例示することができる。

また、2種類以上のビスフェノールを使用して

有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチ

ルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等を例示することができる。アルカリ金属塩としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物を例示することができる。また無機酸としては硫酸、塩酸等を例示することができる。

〔作用〕

本発明の式 (I) および (II) で表わされるポリシアノカルボキシルアリアルエーテルは、耐熱性に優れたポリアリアルエーテルを主鎖骨格とするため、耐熱性に優れており、開鎖のカルボキシル基の高い反応性のため、種々の化学反応を起こすことができ耐熱性の優れた反応性樹脂として耐熱性高分子改質剤、耐熱性イオン交換樹脂等の耐熱性の優れた反応性高分子として種々の分野に使用することが可能である。

〔実施例〕

以下に本発明の方法を実施例によって示すがこれらによって本発明が限定されるものではない。

実施例 1

ポリシアノカルボキシルアリアルエーテルの製造は、以下の様に行った。

ディーン-スターク (Dean-Stark) トラップおよび凝縮器、攪拌機、窒素ガス導入管および温度計を有する 300 ml のセパラブルフラスコ中に、2, 6-ジクロロベンゾニトリル 17.02 g (0.10 モル)、ビスフェノール A 22.83 g (0.10 モル)、炭酸カリウム 16.59 g (0.12 モル)、スルホラン 100 ml、トルエン 50 ml を入れ 160℃ において 1.5 時間反応させ、水およびトルエンを共沸蒸留により除去した。次いで 190℃ に昇温して 2 時間反応させた。重合反応の終了後生成物をメタノール中に投入して重合体を析出させ、水およびメタノールで数回づつ洗浄し、100℃ において 8 時間真空乾燥した。ポリシアノアリアルエーテルの収量は、36.25 g (収率 100%) であった。

このポリシアノアリアルエーテルの P-クロロ

フェノールを溶媒とする 0.2 g/d.l 溶液の 60℃ における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は、0.46 d.l/g であった。

200 ml のフラスコに攪拌機をとりつけ、上記にて合成したポリシアノアリアルエーテル 4.90 g (0.015 当量) のテトラヒドロフラン 30 ml の溶液を調製した。続いて 48% 水酸化ナトリウム水溶液を加え、室温で 2 時間反応させた。反応後、反応液を大量の水に加えることにより沈澱物を得た。沈澱物を水、メタノールで数回洗浄後 80℃ で 10 時間真空乾燥した。ポリシアノカルボキシルアリアルエーテルの収量は 5.04 g (収率 99%)

このポリシアノカルボキシルアリアルエーテルの P-クロロフェノールを溶媒とする 0.5 g/d.l 溶液の 60℃ における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ は 0.37 d.l/g であった。

また赤外線吸収スペクトル分析を行った結果 3030 cm^{-1} と 830 cm^{-1} の位置にベンゼン環の C-H 結合、1590 cm^{-1} の位置にベンゼン環の

C—C結合、 1240 cm^{-1} の位置に芳香族エーテル結合、 1660 cm^{-1} にカルボキシル基の存在に基づく特性吸収また、 2220 cm^{-1} にシアノ基に基づく吸収が見られた。

赤外線吸収スペクトルのピークよりシアノ基とカルボキシル基の割合 $k/(k+l)$ は0.4であった。

また、このポリマーを熱分析した結果、ガラス転移温度 (T_g) が 136°C 、熱分解温度 (T_d) が 421°C の耐熱性の優れた樹脂であった。

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明のポリシアノカルボキシルアリアルエーテルは、強い極性基であるシアノ基と反応性基であるカルボキシル基の両方を有し、かつ高い耐熱性を有するため、高分子改質剤をはじめ反応性高分子として種々の用途に有用である。